

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) not. JS

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/523, C08L 69/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/07780 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Februar 1999 (18.02.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04735</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1998 (29.07.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 34 659.6 11. August 1997 (11.08.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). WITTMAN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Lugwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). EICHENAUER, Herbert [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Strasse 3, D-41539 Dormagen (DE). ALBERTS, Heinrich [DE/DE]; Schulstrasse 1a, D-51519 Odenthal (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>
<p>(54) Title: FLAME RESISTANT ABS POLYCARBONATE MOULDABLE MATERIALS</p> <p>(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-ABS-FORMMASSEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns flame resistant thermoplastic mouldable materials containing A) 40 to 99 parts by weight of polycarbonate or polyester carbonate; B) 0.5 to 60 parts by weight of a grafted polymer containing B.1) 5 to 95 wt. % of one or several vinyl monomers for B.2) 95 to 5 wt. % of one or several grafting substrates with glass transition temperature < 0 °C and mean particle size distribution (value d₅₀) of 0.20 to 0.35 µm; C) 0 to 45 parts by weight of a vinyl thermoplastic copolymer; D) 0.5 to 20 parts by weight of a phosphorus compound; E) 0.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Thermoplastische flammwidrige Formmassen enthaltend A) 40 bis 99 Gew.-Teile thermoplastisches Polycarbonat oder Polyester-carbonat, B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 0 °C und eine mittlere Teilchengröße (d₅₀-Wert) von 0,20 bis 0,35 µm, C) 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat, D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung, E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.</p> <p style="text-align: center;">LA 32524</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

420 Rec'd PCT/PTO 07 FEB 2000

Flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, insbesondere eine deutlich verbesserte Reißfestigkeit und Streckspannung sowie einen herausragenden Zug-E-Modul aufweisen.

In EP-A-0 363 608 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. Für bestimmte Einsatzzwecke ist das mechanische Eigenschaftsniveau dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

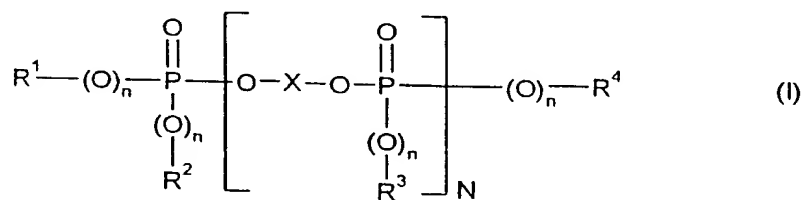
In der EP-A-0 704 488 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Pfropfpolymerisaten mit einer speziellen Pfropfbasis in bestimmten Mengenverhältnissen beschrieben. Diese Formmassen weisen eine sehr gute Kerbschlagzähigkeit auf und können gegebenenfalls mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden. Für die Herstellung von Formkörpern mit erhöhter Elastizitätsbeanspruchung reicht das mechanische Eigenschaftsniveau nicht immer aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen bereitzustellen, die eine ausgezeichnete Reißfestigkeit und einen ausgezeichneten Zug-E-Modul neben der erforderlichen hohen Flammwidrigkeit aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß PC/ABS-Formmassen, die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D (s.u.) und Pfropfpolymerisat aus einer Pfropfgrundlage bestimmter Teilchengröße enthalten, zu Formkörper mit einem sehr guten mechanischen Eigenschaftsniveau, insbesondere auch unter erhöhter Elastizitätsbeanspruchung, verarbeitet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

- 5
- A. 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat
- B. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropf-
polymerisat von
- 10 B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmono-
meren auf
- B.2 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.% einer oder mehrerer Pfropf-
grundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $< 0^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise
 $< -20^{\circ}\text{C}$ und einer mittleren Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,20 bis 0,35 μm ,
vorzugsweise 0,25 bis 0,30 μm
- 15 C. 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile
thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat
- 20 D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders
bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile, aus wenigstens einer Mono- und wenigstens
einer Oligo-Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



25 worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 -
bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl,
und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C_5 - bis C_6 -
Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1

N 0 bis 30 und

5

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

10

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

wobei die Summe aller Gewichtsteile A+B+C+D+E 100 ergibt.

15

Besonders bevorzugte Formmassen sind solche, bei denen das Gewichtsverhältnis der Komponenten B:C zwischen 2:1 und 1:4, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:3 liegt.

20

In den erfindungsgemäßen Formmassen liegt die Komponente D vorzugsweise als eine Mischung von 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (I) und 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Phosphorverbindungen, wenigstens einer Oligophosphorverbindung der Formel (I) vor, wobei die Mischung ein durchschnittliches N von 0,3 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 6, aufweist.

25

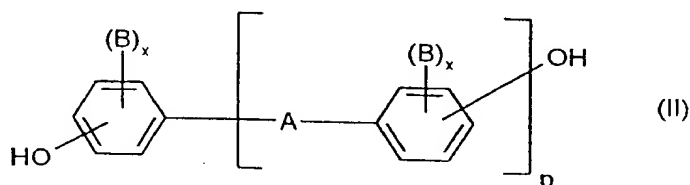
Komponente A

30

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonatate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

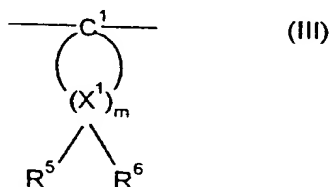
Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyester carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)

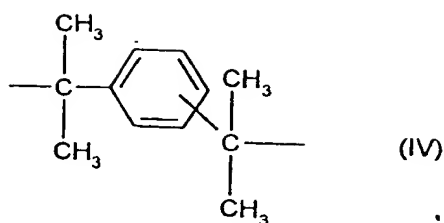


wobei

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (III) oder (IV)





- B jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom
- 5 x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- p 1 oder 0 sind, und
- 10 R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- X¹ Kohlenstoff und
- 15 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resocin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-

dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

5

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

10 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

15

20 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

20

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

25

30 Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A) können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen

30

eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

- 5 Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.
- 10 Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.
- 15 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.
- Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.
- 20 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyester-carbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂-C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.
- 25 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.
- 30 Die aromatischen Polyester-carbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

5 Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphtalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-
10 hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen
15 von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

20 In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen
25 Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g
30 Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

5

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfropfcopolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

10

B.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 0^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< -20^{\circ}\text{C}$, und mit einer mittleren Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,20 bis 0,35 μm .

15

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

B1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_4)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

20

B1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

25

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

30

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

5 Für die Pfropfpolymerisate B. geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen /Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

10 Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 0°C liegt.

15 Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

20 Besonders bevorzugte Polymerisate B. sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen), der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} der Pfropfgrundlage B.2 0,20 bis 0,35 μm , vorzugsweise 0,25 bis 0,30 μm .

25 Die Pfropfcopolymerisate B. werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

30 Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezo-

gen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage B.2 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkyl-ether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfund-

lage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

5 Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

10 Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

15 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

20 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

Komponente C

25 Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate.

30 Geeignet sind als (Co)Polymerisate C Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

5 C.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₄)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

10 C.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

15 Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1 Styrol und C.2 Acrylnitril.

20 Die (Co)Polymerisate gemäß C sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente C besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

25 (Co)Polymerisate gemäß Komponente C entstehen häufig bei der Pfropfpolymerisation der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere B.1 auf kleine Mengen Kautschuk B.2 gepfropft werden. Die gegebenenfalls erfindungsgemäß auch einzusetzende Menge an C bezieht diese Nebenprodukte der Pfropfpolymerisation von B nicht ein.

30 Für bestimmte Einsatzzwecke sollte jedoch die Komponente C in den erfindungsgemäßen Formmassen vorliegen.

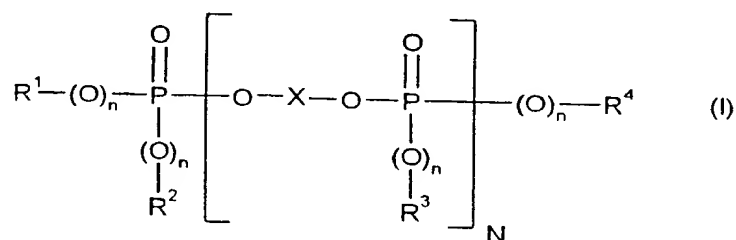
Liegt die Komponente C in den Formmassen vor, so sollte das Gewichtsverhältnis der Komponenten B:C zwischen 2:1 und 1:4, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:2, liegen, um für bestimmte Einsatzzwecke das gewünschte mechanische Wertenniveau zu erreichen.

5

Komponente D

Die Komponente D ist eine Mischung aus wenigstens einer Mono- und wenigstens einer Oligomeren-Phosphorverbindung der Formel (I)

10



In der Formel haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

20

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen der Formel (II) ab. Bevorzugte Diphenole sind z.B. Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

25

n in der Formel (I) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

5 Als erfindungsgemäße Komponente D werden Mischungen aus vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (I) und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung beziehungsweise eines Gemisches von Oligomeren Phosphorverbindungen in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen, eingesetzt.

10

Monophosphorverbindungen der Formel (I) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Tri-kresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethyl-kresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, 15 Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

20

Die Mischungen aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (I) weisen durchschnittliche N-Werte von 0,3 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6 auf.

25

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Komponente E

30

Die fluorierten Polyolefine E) sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C, Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von

0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E) eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen(Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefin sind be-
5
kannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 1975-1976, Oktober
10 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale
15 bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 μm liegen.

20 Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E) mit
25 Emulsionen der Pffropfpolymerisate B) eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

30 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B) und E) wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates B) mit einer feinteiligen Emulsion eines

Tetraethylenpolymerisates E) vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

- 5 Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Pfropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pfropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.

- 10 In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

- 15 Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

- 20 Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Anmtistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

- 25 Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüberhinaus noch feinstteilige, anorganische Pulver in einer Menge bis zu 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 20, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, enthalten.

- 30 Feinstteilige anorganische Verbindungen bestehen aus Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe mit mindestens einem

Element ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium.

5 Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phospite oder Phosphonate.

10 Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, Eisenoxide, Na₂SO₄, BaSO₄, Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein, zwei, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

15 Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

20 Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d₅₀, ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

25 Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

30 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die Cofällung von Dispersionen der Pfropfkautschuke mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
schutzmittels enthalten. Beispielfhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische
5 Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische
Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin,
Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-
Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat,
Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummo-
10 lybdat, Zinkborat, Ammoniumborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen
genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A) bis E) und
gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pig-
15 menten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden
hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und
bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern,
Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert,
wobei die Komponente E) vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten
20 Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl suk-
zessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur)
als auch bei höherer Temperatur.

25 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer
ausgezeichneten Flammfestigkeit, ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer
sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer sehr guten mechanischen Eigen-
schaften, insbesondere ihrer herausragenden Steifigkeit, zur Herstellung von Form-
30 körpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an
Bruchbeständigkeit.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büro-
5 maschinen, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

10 Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen
15 Formmassen.

Beispiele**Komponente A**

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

- 10 Ppropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

15

Komponente C

- 20 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D.1

- 25 Mischung aus m-Phylen-bis(di-phenyl-phosphat) (Fyrolflex RDP der Firma Akzo) und Triphenylphosphat (TPP) im Gewichtsverhältnis 3:1.

Komponente D.2

- 30 Triphenylphosphat (TPP) als Vergleich.

Komponente E

5 Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß o.g. Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

Herstellung von E

15 Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und
20 danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

25 Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³.

30

Die Bestimmung des Zug E-Moduls erfolgt nach DIN 53 457/ISO 527.

Die Bestimmung der Streckspannung erfolgt nach ISO 527

Die Bestimmung der Reißfestigkeit (Zugversuch) erfolgt nach ISO 527/DN 53455

Tabelle 1

5.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1 (Vergleich)	2
Komponenten [Gew.-Teile]		
A	83,8	83,8
B	4,3	4,3
C	2,7	2,7
D.1	-	6,8
D.2	6,8	-
E	2,4	2,4
Eigenschaften:		
Vicat B [°C]	107	110
Reißfestigkeit [N/mm ²]	47,2	49,7
Streckspannung [N/mm ²]	58,0	61,1
Zug-E-Modul [N/mm ²]	2628	2651

Patentansprüche

1. Thermoplastische flammwirdrige Formmassen enthaltend

5 A. 40 bis 99 Gew.-Teile thermoplastisches Polycarbonat oder Polyester-carbonat

B. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pffropfpolymerisat von

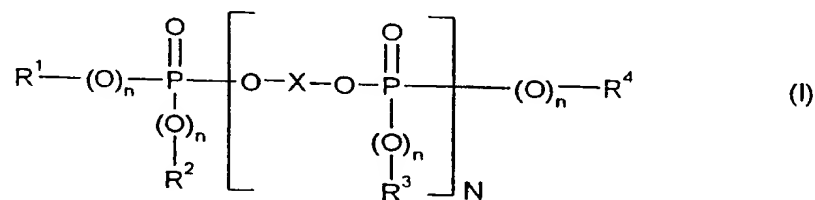
10 B.1 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

B.2 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pffropfgrundlagen mit Glas-
übergangstemperaturen $< 0^{\circ}\text{C}$ und eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -
Wert) von 0,20 bis 0,35 μm ,

15 C. 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinylcopolymerisat,

D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus wenigstens einer Mono- und
wenigstens einer Oligo-Phosphorverbindung der Formel (I)

20



worin

25 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl,

- n unabhängig voneinander, 0 oder 1
- N 0 bis 30 und
- 5 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten, und
- E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.
- 10 2. Formmassen nach Anspruch 1, welche 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente B und 0 bis 30 Gew.-Teile der Komponente C enthalten.
3. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei mittlere Teilchenmesser d_{50} der Komponente B 0,25 bis 0,30 μm beträgt.
- 15 4. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente B:C zwischen 2:1 und 1:4 beträgt.
5. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche 10 bis 90 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphatverbindung der Formel (I) und 90 bis 10 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Phosphorverbindungen) wenigstens einer Oligophosphorverbindung der Formel (I) enthalten.
- 20 6. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Formel (I) N einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20 aufweist.
7. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche als Monophosphorverbindung der Formel (I) Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphe-
- 30

nylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und/oder Trikresylphosphinoxid enthalten.

- 5 8. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche bis zu 35 Gew.%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines Flamm-
schutzmittels verschieden von Komponente D enthalten.
- 10 9. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche 1 bis 18 Gew.-Teile der Komponente D enthalten.
- 10 10. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche wobei die Pfropfgrundlage B.2 ein Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk ist.
- 15 11. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend eine feinstteilige Verbindung der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Neben-
gruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus
der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor,
Stickstoff, Wasserstoff und Silicium.
- 20 12. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche mindestens
einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel,
Fließhilfsmittel und/oder Antistatika enthalten.
- 25 13. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur
Herstellung von Formkörpern.
14. Formkörper, hergestellt aus Formmassen nach einem der vorhergehenden
Ansprüche .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 98/04735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K5/523 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 640 655 A (BAYER) 1 March 1995 see page 7, line 39 - page 9, line 20; claims 1,3,5,8,10; examples ----	1,3,5, 10,13
A	EP 0 761 746 A (BAYER) 12 March 1997 see examples -----	1,11
A	EP 0 594 021 A (BAYER) 27 April 1994 see page 5, line 19 - page 7, line 7 -----	1,3,6,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 1998

Date of mailing of the international search report

23/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04735

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 640655	A	01-03-1995	DE	4328656 A	02-03-1995
			JP	7082466 A	28-03-1995
			US	5672645 A	30-09-1997
EP 761746	A	12-03-1997	DE	19530200 A	20-02-1997
EP 594021	A	27-04-1994	DE	4235642 A	28-04-1994
			DE	59307987 D	19-02-1998
			ES	2111118 T	01-03-1998
			JP	6192553 A	12-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04735

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/523 C08L69/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
X	EP 0 640 655 A (BAYER) 1. März 1995 siehe Seite 7, Zeile 39 - Seite 9, Zeile 20; Ansprüche 1,3,5,8,10; Beispiele	1,3,5,10,13
A	EP 0 761 746 A (BAYER) 12. März 1997 siehe Beispiele	1,11
A	EP 0 594 021 A (BAYER) 27. April 1994 siehe Seite 5, Zeile 19 - Seite 7, Zeile 7	1,3,6,10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Dezember 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04735

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 640655 A	01-03-1995	DE 4328656 A	02-03-1995
		JP 7082466 A	28-03-1995
		US 5672645 A	30-09-1997
EP 761746 A	12-03-1997	DE 19530200 A	20-02-1997
EP 594021 A	27-04-1994	DE 4235642 A	28-04-1994
		DE 59307987 D	19-02-1998
		ES 2111118 T	01-03-1998
		JP 6192553 A	12-07-1994

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 20 April 1999 (20.04.99)	
International application No. PCT/EP98/04735	Applicant's or agent's file reference Le A 32 524-PC KM
International filing date (day/month/year) 29 July 1998 (29.07.98)	Priority date (day/month/year) 11 August 1997 (11.08.97)
Applicant ECKEL, Thomas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

20 February 1999 (20.02.99)

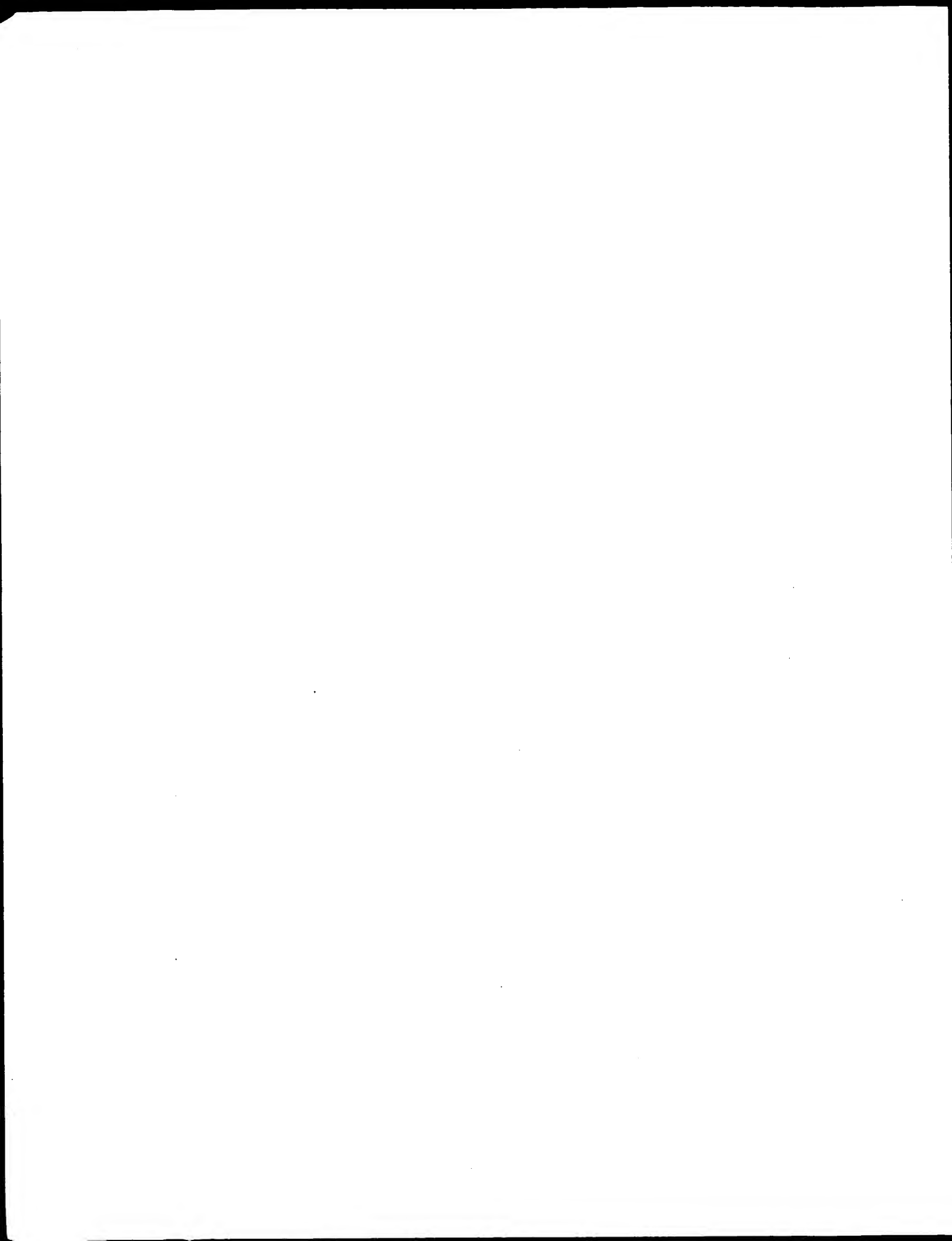
☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer Nicola Wolff</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/523, C08L 69/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/07780 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Februar 1999 (18.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04735 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1998 (29.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 34 659.6 11. August 1997 (11.08.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). WITTMAN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Lugwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). EICHENAUER, Herbert [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Strasse 3, D-41539 Dormagen (DE). ALBERTS, Heinrich [DE/DE]; Schulstrasse 1a, D-51519 Odenthal (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: <u>FLAME RESISTANT ABS POLYCARBONATE MOULDABLE MATERIALS</u> (54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-ABS-FORMMASSEN (57) Abstract <p>The invention concerns flame resistant thermoplastic mouldable materials containing A) 40 to 99 parts by weight of polycarbonate or polyester carbonate; B) 0.5 to 60 parts by weight of a grafted polymer containing B.1) 5 to 95 wt. % of one or several vinyl monomers for B.2) 95 to 5 wt. % of one or several grafting substrates with glass transition temperature < 0 °C and mean particle size distribution (value d₅₀) of 0.20 to 0.35 µm; C) 0 to 45 parts by weight of a vinyl thermoplastic copolymer; D) 0.5 to 20 parts by weight of a phosphorus compound; E) 0.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin.</p> (57) Zusammenfassung <p>Thermoplastische flammwidrige Formmassen enthaltend A) 40 bis 99 Gew.-Teile thermoplastisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat, B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 0 °C und eine mittlere Teilchengröße (d₅₀-Wert) von 0,20 bis 0,35 µm, C) 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat, D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung, E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.</p>		



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 32 524-PC KM	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/04735	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/07/1998	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 11/08/1997
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nichtrecherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. ☐ In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt,
 - ☐ das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
 - ☐ das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,
 - ☐ dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
 - ☐ das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**
 - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**
 - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:

Abb. Nr. ---
 - ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen
 - ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
 - ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/523 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 640 655 A (BAYER) 1. März 1995 siehe Seite 7, Zeile 39 – Seite 9, Zeile 20; Ansprüche 1,3,5,8,10; Beispiele ---	1,3,5, 10,13
A	EP 0 761 746 A (BAYER) 12. März 1997 siehe Beispiele ---	1,11
A	EP 0 594 021 A (BAYER) 27. April 1994 siehe Seite 5, Zeile 19 – Seite 7, Zeile 7 -----	1,3,6,10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Dezember 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04735

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 640655	A	01-03-1995	DE 4328656 A	02-03-1995
			JP 7082466 A	28-03-1995
			US 5672645 A	30-09-1997
EP 761746	A	12-03-1997	DE 19530200 A	20-02-1997
EP 594021	A	27-04-1994	DE 4235642 A	28-04-1994
			DE 59307987 D	19-02-1998
			ES 2111118 T	01-03-1998
			JP 6192553 A	12-07-1994

PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

Internationales Aktenzeichen

Internationales Anmeldedatum

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)
(max. 12 Zeichen)

Le A 32 524-PC KM

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

"Flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen"

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
51368 Leverkusen,
DE

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:
0214 30 71166

Telefaxnr.:
0214 30 34 82

Fernschreibnr.:
85 101-265byd

Staatsangehörigkeit (Staat):
DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Eckel, Thomas
Pfauenstr. 51
D 41540 Dormagen
DE

Beruf: Dipl.-Chemiker

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):
DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:

☐ Anwalt

☒ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
51368 Leverkusen, DE

Telefonnr.:
0214 30 71166

Telefaxnr.:
0214 30 34 82

Fernschreibnr.:
85 101-265byd

☐ Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.



.

.

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so ist dieses Blatt dem Antrag nicht beizufügen.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Wittmann, Dieter
Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 41
D 51375 Leverkusen
DE

Beruf: Dipl.-Chemiker

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Eichenauer, Herbert
Gustav-Heinemann-Str. 3
D 41539 Dormagen
DE

Beruf: Dipl.-Chemiker

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Alberts, Heinrich
Schulstr. 1a
D 51519 Odenthal
DE

Beruf: Dipl.-Chemiker

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☐ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

Regionales Patent

- ☒ AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swasiland, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☒ EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidshan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- | | |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanien | <input checked="" type="checkbox"/> LT Litauen |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Armenien | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxemburg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Österreich | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettland |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australien | <input checked="" type="checkbox"/> MD Republik Moldau |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Aserbaidshan | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagaskar |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina | <input checked="" type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolei |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarien | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexiko |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Belarus | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norwegen |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Neuseeland |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> PL Polen |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Kuba | <input checked="" type="checkbox"/> RO Rumänien |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russische Föderation |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Deutschland | <input checked="" type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Dänemark | <input checked="" type="checkbox"/> SE Schweden |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estland | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapur |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Spanien | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slowenien |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finnland | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slowakei |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgien | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadschikistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambia | <input checked="" type="checkbox"/> TR Türkei |
| <input checked="" type="checkbox"/> GW Guinea-Bissau | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Ungarn | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesien | <input checked="" type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Island | |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenia | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Usbekistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirgisistan | <input checked="" type="checkbox"/> VN Vietnam |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea | <input checked="" type="checkbox"/> YU Jugoslawien |
| | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Simbabwe |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten (für die Zwecke eines nationalen Patents), die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:

- ☒ und alle diejenigen Länder, die am
- ☐ Anmeldetag dem PCT beigetreten
- ☐ sind.

Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der Bestimmung von

Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)



Zusatzfeld Wird dieses Zusatzfeld nicht benutzt, so ist dieses Blatt dem Antrag nicht beizufügen.

Dieses Feld ist in folgenden Fällen auszufüllen:

1. Wenn der Platz in einem Feld nicht für alle Angaben ausreicht:

insbesondere:

i) Wenn mehr als drei Anmelder und/oder Erfinder vorhanden sind und kein Fortsetzungsblatt zur Verfügung steht:

ii) Wenn in Feld Nr. II oder III die Angabe "die im Zusatzfeld angegebenen Staaten" angekreuzt ist:

iii) Wenn der in Feld Nr. II oder III genannte Erfinder oder Erfinder/Anmelder nicht für alle Bestimmungsstaaten oder für die Vereinigten Staaten von Amerika als Erfinder benannt ist:

iv) Wenn zusätzlich zu dem Anwalt/den Anwälten, die in Feld Nr. IV angegeben sind, weitere Anwälte bestellt sind:

v) Wenn in Feld Nr. V bei einem Staat (oder bei OAPI) die Angabe "Zusatzpatent", "Zusatzzertifikat" oder "Zusatzerfinderschein" oder wenn in Feld Nr. V bei den Vereinigten Staaten von Amerika die Angabe "Fortsetzung" oder "Teilfortsetzung" hinzugefügt wird:

vi) Wenn die Priorität von mehr als drei früheren Anmeldungen beansprucht wird:

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. ..." [Nummer des Feldes angeben] die gleichen Angaben zu machen wie in dem Feld vorgesehen, das platzmäßig nicht ausreicht;

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. III" für jede weitere Person die in Feld Nr. III vorgesehenen Angaben zu machen.

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" oder "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" die Namen der Anmelder und neben jedem Namen der Staat oder die Staaten (und/oder ggf. Europäisches oder OAPI-Patent) anzugeben, für die die bezeichnete Person Anmelder ist.

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. II" oder "Fortsetzung von Feld Nr. III" oder "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" der Name des Erfinders und neben jedem Namen der Staat oder die Staaten (und/oder ggf. Europäisches oder OAPI-Patent) anzugeben, für die die bezeichnete Person Erfinder ist.

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. IV" für jeden weiteren Anwalt die gleichen Angaben zu machen wie in Feld Nr. IV vorgesehen.

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. V" die Namen der betreffenden Staaten (oder OAPI) und nach dem Namen jeder dieser Staaten (oder OAPI) das Aktenzeichen des Hauptschutzrechts oder der Hauptschutzrechtsanmeldung und das Datum der Erteilung des Hauptschutzrechts oder der Einreichung der Hauptschutzrechtsanmeldung anzugeben.

In diesem Fall sind mit dem Vermerk "Fortsetzung von Feld Nr. VI" für jede weitere frühere Anmeldung die gleichen Angaben zu machen wie in Feld Nr. VI vorgesehen.

2. Wenn der Anmelder für irgendein Bestimmungsamt die Vergünstigung nationaler Vorschriften betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit in Anspruch nimmt:

In diesem Fall ist mit dem Vermerk "Erklärung betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit" nachstehend diese Erklärung abzugeben.

Fortsetzung von Feld Nr. IX.

1)

Thomas Eckel
Thomas Eckel

2)

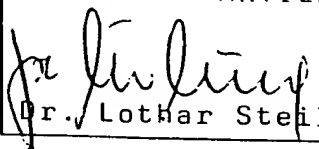
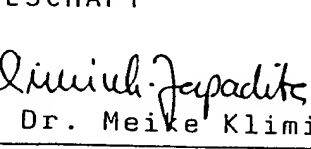
Dieter Wittmann
Dieter Wittmann

3)

Herbert Eichenauer
Herbert Eichenauer

4)

Heinrich Alberts
Heinrich Alberts

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH		Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben. <input type="checkbox"/>																											
Die Priorität der folgenden früheren Anmeldung(en) wird hiermit beansprucht:																													
Staat (Anmelde- oder Bestimmungsstaat der Anmeldung)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen	Anmeldeamt (nur bei regionaler oder internationaler Anmeldung)																										
(1) DE	(11. 08. 97) 11. August 1997	197 34 659.6																											
(2)																													
(3)																													
<p>Dieses Kästchen ankreuzen, wenn die beglaubigte Kopie der früheren Anmeldung von dem Amt ausgestellt werden soll, das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist (eine Gebühr kann verlangt werden):</p> <p><input type="checkbox"/> Das Anmeldeamt wird hiermit ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in Zeile(n) _____ bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem Internationalen Büro zu übermitteln.</p>																													
Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE																													
<p>Wahl der Internationalen Recherchenbehörde (ISA) (Sind zwei oder mehr Internationale Recherchenbehörden für die internationale Recherche zuständig, ist der Name der Behörde anzugeben, die die internationale Recherche durchführen soll; Zweibuchstaben-Code genügt): ISA / _____</p> <p>Frühere Recherche: Auszufüllen, wenn eine Recherche (internationale Recherche, Recherche internationaler Art oder sonstige Recherche) bereits bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist und diese Behörde nun ersucht wird, die internationale Recherche soweit wie möglich auf die Ergebnisse einer solchen früheren Recherche zu stützen. Die Recherche oder der Recherchenantrag ist durch Angabe der betreffenden Anmeldung (bzw. deren Übersetzung) oder des Recherchenantrags zu bezeichnen.</p> <p>Staat (oder regionales Amt): _____ Datum (Tag/Monat/Jahr): _____ Aktenzeichen: _____</p>																													
Feld Nr. VIII KONTROLLISTE																													
<p>Diese internationale Anmeldung umfaßt:</p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td>1. Antrag</td> <td>: 5</td> <td>Blätter</td> </tr> <tr> <td>2. Beschreibung</td> <td>: 23</td> <td>Blätter</td> </tr> <tr> <td>3. Ansprüche</td> <td>: 3</td> <td>Blätter</td> </tr> <tr> <td>4. Zusammenfassung</td> <td>: 1</td> <td>Blätter</td> </tr> <tr> <td>5. Zeichnungen</td> <td>:</td> <td>Blätter</td> </tr> <tr> <td>Insgesamt</td> <td>: 32</td> <td>Blätter</td> </tr> </table>		1. Antrag	: 5	Blätter	2. Beschreibung	: 23	Blätter	3. Ansprüche	: 3	Blätter	4. Zusammenfassung	: 1	Blätter	5. Zeichnungen	:	Blätter	Insgesamt	: 32	Blätter	<p>Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:</p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td>1. <input type="checkbox"/> Unterzeichnete gesonderte Vollmacht</td> <td>5. <input checked="" type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung</td> </tr> <tr> <td>2. <input type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht</td> <td>6. <input type="checkbox"/> Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen</td> </tr> <tr> <td>3. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen der Unterschrift</td> <td>7. <input type="checkbox"/> Sequenzprotokolle für Nucleotide und/oder Aminosäuren (Diskette)</td> </tr> <tr> <td>4. <input checked="" type="checkbox"/> Prioritätsbeleg(e) (durch die Zeilennummer von Feld Nr. VI kennzeichnen):</td> <td>8. <input checked="" type="checkbox"/> Sonstige (einzeln auflisten): Druckschriftenbestellung 1 Abbuchungsauftrag</td> </tr> </table>		1. <input type="checkbox"/> Unterzeichnete gesonderte Vollmacht	5. <input checked="" type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung	2. <input type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht	6. <input type="checkbox"/> Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen	3. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen der Unterschrift	7. <input type="checkbox"/> Sequenzprotokolle für Nucleotide und/oder Aminosäuren (Diskette)	4. <input checked="" type="checkbox"/> Prioritätsbeleg(e) (durch die Zeilennummer von Feld Nr. VI kennzeichnen):	8. <input checked="" type="checkbox"/> Sonstige (einzeln auflisten): Druckschriftenbestellung 1 Abbuchungsauftrag
1. Antrag	: 5	Blätter																											
2. Beschreibung	: 23	Blätter																											
3. Ansprüche	: 3	Blätter																											
4. Zusammenfassung	: 1	Blätter																											
5. Zeichnungen	:	Blätter																											
Insgesamt	: 32	Blätter																											
1. <input type="checkbox"/> Unterzeichnete gesonderte Vollmacht	5. <input checked="" type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung																												
2. <input type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht	6. <input type="checkbox"/> Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen																												
3. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen der Unterschrift	7. <input type="checkbox"/> Sequenzprotokolle für Nucleotide und/oder Aminosäuren (Diskette)																												
4. <input checked="" type="checkbox"/> Prioritätsbeleg(e) (durch die Zeilennummer von Feld Nr. VI kennzeichnen):	8. <input checked="" type="checkbox"/> Sonstige (einzeln auflisten): Druckschriftenbestellung 1 Abbuchungsauftrag																												
Abbildung Nr. _____ der Zeichnungen (falls vorhanden) soll mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden.																													
Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS																													
Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.																													
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		Weitere Unterschriften s. Blatt 4																											
 Dr. Lothar Steiling		 Dr. Meike Klimiuk-Japadita																											

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	2. Zeichnungen <input type="checkbox"/> eingegangen: <input type="checkbox"/> nicht eingegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Vom Anmelder benannte Internationale Recherchenbehörde: ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben
Vom Internationalen Büro auszufüllen	
Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:	

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 10 SEP 1999

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 32 524-PC KM	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/04735	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/07/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 11/08/1997
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08K5/523		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

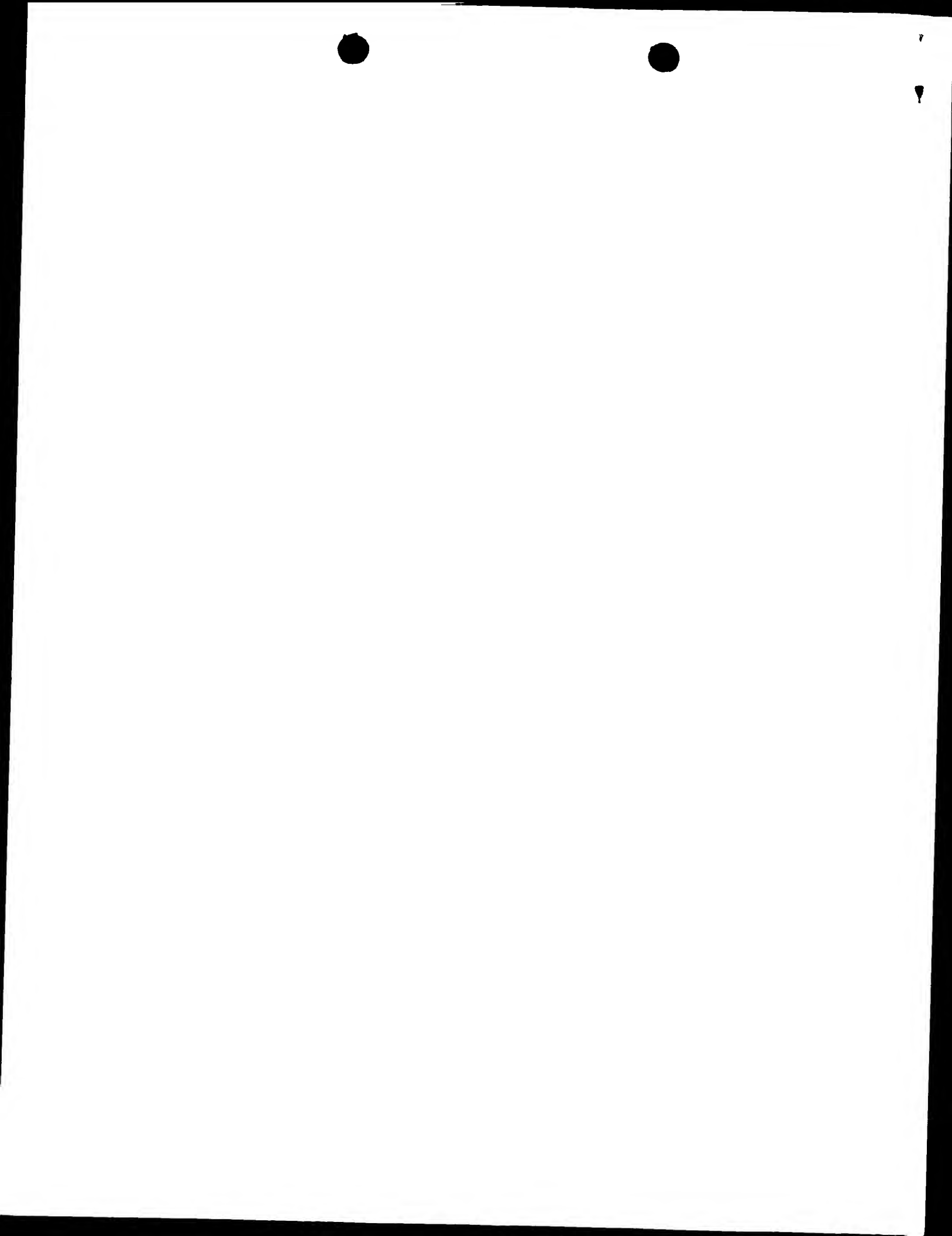
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 20/02/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 07.09.99
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Gordon, M Tel. Nr. +49 89 2399 8299





INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/04735

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-23 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-14 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-14
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-14
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

- 1). EP-A-640 655 offenbart in den Beispielen Zusammensetzungen enthaltend:
- 67 Gew-% aromatischen Polycarbonat;
 - 7,5 Gew-% eines Pfcopolymerisats aus 45 Gew-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 72:28 auf 55 Gew-Teile Polybutadienkautschuk. Der mittlere Teilchendurchmesser des Pfcopolymerisats beträgt 0,4 μm . Daß sich dieser Wert auf den Durchmesser des gesamten Pfcopartikels, und nicht auf den der Pfcopgrundlage bezieht geht ferner aus der Beschreibung, S.7, Zielen 21-22 hervor;
 - 10 Gew-% eines Styrol/Acrylnitril Copolymerisats;
 - 10 Gew-% eine Mischung zweier Phosphorverbindungen gemäß Merkmal (D) des vorliegenden Anspruchs 1;
 - 3,5 Gew-% eines fluorierten Polyolefins.

Die Bestandteile A,B,D und E dieser Offenbarung sind mit den Komponenten A,C,D, und E des vorliegenden Anspruchs 1 identisch.

Die Komponente B im vorliegenden Anspruch wird anhand der Durchmesser der Pfcopgrundlage definiert (0,20-0,35 μm). In der Entgegenhaltung wird jedoch lediglich der Durchmesser des Pfcoppartikels definiert. Dieser Durchmesser liegt aber im Bereich derer der durch aufpfropfen einer Schale auf ein Grundlageteilchen mit dem anspruchsgemäß definierten Durchmesser erhalten werden würde.

Somit ist der Gegenstand des Anspruchs 1 im Hinblick auf die Offenbarung von EP-A-640 655 nicht neu.

Die Merkmale der übrigen Ansprüchen sind ebenfalls EP '655 zu entnehmen und sind somit auch nicht neu.

- 2). Es gibt in der Anmeldung gewisse Unklarheiten.
- Gemäß der Beschreibung der Herstellung der Komponente B wird angegeben, daß die Pfcopgrundlage einen Teilchendurchmesser von 0,28 μm aufweist.
- Gemäß der Beschreibung der Herstellung der Komponente E, besitzt aber das Pfcopolymerisat selbe diesen Durchmesser. Dies kann aber nicht so sein, da das Pfcopolymerisat zwangsläufig eine größere Teilchendurchmesser als die Grundlage aufweisen wird (vgl. obige Abhandlung der Neuheit).

17.4
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Le A 32 524-PC KM	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP98/04735	International filing date (day/month/year) 29 July 1998 (29.07.1998)	Priority date (day/month/year) 11 August 1997 (11.08.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08K 5/523, C08L 69/00		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 20 February 1999 (20.02.1999)	Date of completion of this report 07 September 1999 (07.09.1999)
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer Telephone No. 49-89-2399-0

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/04735

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-23, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-14, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 98/04735

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-14	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-14	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

- 1). EP-A-640 655 discloses, as examples, compounds containing:
- 67 wt.% aromatic polycarbonate;
 - 7.5 wt.% graft copolymer, consisting of 45 wt.% styrene and acrylonitrile in a ratio of 72:28, and 55 wt.% polybutadiene rubber. The average particle diameter of the graft rubber is 0.4 μm . The fact that this value relates to the diameter of the entire graft particle, and not to that of its grafting components, is also specified in the description on page 7, lines 21-22;
 - 10 wt.% styrene-acrylonitrile copolymer;
 - 10 wt.% of a mixture of two phosphorus compounds as per feature (D) of the present Claim 1;
 - 3.5 wt.% of a fluorinated polyolefin.

Components A, B, D and E of that publication are identical to components A, C, D and E of the present Claim 1.

Component B in the present claim is defined in terms of the diameter of the grafting components (0.20-0.35 μm). By contrast, the prior art document only defines the diameter of the graft particle. However, that diameter lies within the range of those which

would be obtained by grafting a shell onto a base particle with the diameter defined in the claim. Consequently, the subject matter of Claim 1 is not novel in the light of the prior art disclosed in EP-A-640 655.

The features of the other claims are also anticipated by EP-A-640 655, and they are therefore likewise not novel.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- 2) The application is unclear in certain respects.
The description of the production of component B indicates that the grafting component has a diameter of 0.28 μm . However, according to the description of component E, the graft polymer itself has that diameter. That cannot be the case, since the graft polymer will necessarily have a greater particle diameter than the base components (cf. observations regarding novelty, above).

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/523, C08L 69/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/07780
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Februar 1999 (18.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04735		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1998 (29.07.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 34 659.6 11. August 1997 (11.08.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). WITTMAN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Lugwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). EICHENAUER, Herbert [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Strasse 3, D-41539 Dormagen (DE). ALBERTS, Heinrich [DE/DE]; Schulstrasse 1a, D-51519 Odenthal (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			
(54) Title: FLAME RESISTANT ABS POLYCARBONATE MOULDABLE MATERIALS			
(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-ABS-FORMMASSEN			
(57) Abstract <p>The invention concerns flame resistant thermoplastic mouldable materials containing A) 40 to 99 parts by weight of polycarbonate or polyester carbonate; B) 0.5 to 60 parts by weight of a grafted polymer containing B.1) 5 to 95 wt. % of one or several vinyl monomers for B.2) 95 to 5 wt. % of one or several grafting substrates with glass transition temperature < 0 °C and mean particle size distribution (value d₅₀) of 0.20 to 0.35 µm; C) 0 to 45 parts by weight of a vinyl thermoplastic copolymer; D) 0.5 to 20 parts by weight of a phosphorus compound; E) 0.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Thermoplastische flammwidrige Formmassen enthaltend A) 40 bis 99 Gew.-Teile thermoplastisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat, B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 0 °C und eine mittlere Teilchengröße (d₅₀-Wert) von 0,20 bis 0,35 µm, C) 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat, D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung, E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, insbesondere eine deutlich verbesserte Reißfestigkeit und Streckspannung sowie einen herausragenden Zug-E-Modul aufweisen.

In EP-A-0 363 608 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. Für bestimmte Einsatzzwecke ist das mechanische Eigenschaftsniveau dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

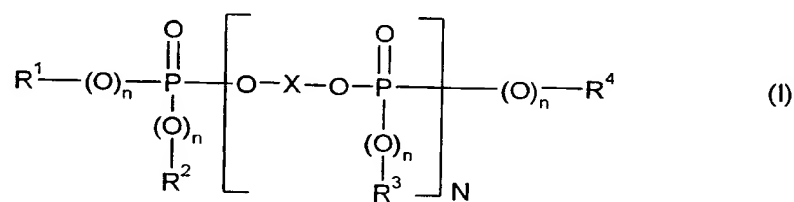
In der EP-A-0 704 488 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Pfropfpolymerisaten mit einer speziellen Pfropfbasis in bestimmten Mengenverhältnissen beschrieben. Diese Formmassen weisen eine sehr gute Kerbschlagzähigkeit auf und können gegebenenfalls mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden. Für die Herstellung von Formkörpern mit erhöhter Elastizitätsbeanspruchung reicht das mechanische Eigenschaftsniveau nicht immer aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen bereitzustellen, die eine ausgezeichnete Reißfestigkeit und einen ausgezeichneten Zug-E-Modul neben der erforderlichen hohen Flammwidrigkeit aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß PC/ABS-Formmassen, die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D (s.u.) und Pfropfpolymerisat aus einer Pfropfgrundlage bestimmter Teilchengröße enthalten, zu Formkörper mit einem sehr guten mechanischen Eigenschaftsniveau, insbesondere auch unter erhöhter Elastizitätsbeanspruchung, verarbeitet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

- 5
- A. 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat
- B. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropf-polymerisat von
- 10 B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmono-meren auf
- B.2 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.% einer oder mehrerer Pfropf-grundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $< 0^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< -20^{\circ}\text{C}$ und einer mittleren Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,20 bis 0,35 μm , vorzugsweise 0,25 bis 0,30 μm
- 15 C. 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat
- 20 D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile, aus wenigstens einer Mono- und wenigstens einer Oligo-Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



25 worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl,

- n unabhängig voneinander, 0 oder 1
- N 0 bis 30 und
- 5 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,
- E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teile, besonders
10 bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

wobei die Summe aller Gewichtsteile A+B+C+D+E 100 ergibt.

- 15 Besonders bevorzugte Formmassen sind solche, bei denen das Gewichtsverhältnis der Komponenten B:C zwischen 2:1 und 1:4, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:3 liegt.

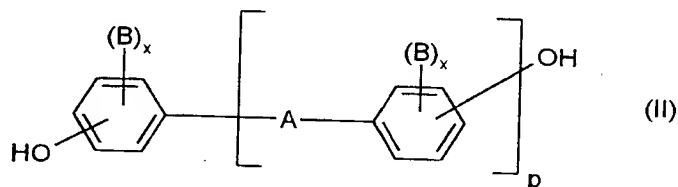
- 20 In den erfindungsgemäßen Formmassen liegt die Komponente D vorzugsweise als eine Mischung von 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (I) und 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Phosphorverbindungen, wenigstens einer Oligophosphorverbindung der Formel (I) vor, wobei die Mischung ein durchschnittliches N von 0,3 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 6, aufweist.

25 **Komponente A**

- Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
30 kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromati-
scher Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

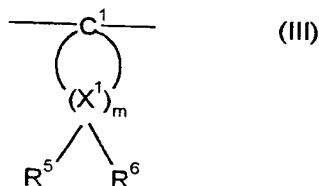
Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyester carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)

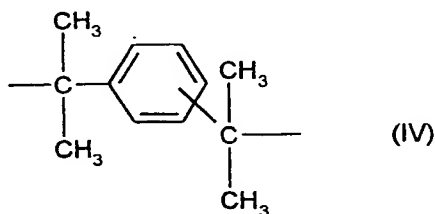


wobei

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (III) oder (IV)





- B jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom
- 5 x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- p 1 oder 0 sind, und
- 10 R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- X¹ Kohlenstoff und
- 15 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resocin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

20

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-

25

dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

5

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

10 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 15 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

20 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

25 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

30 Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A) können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen

eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

5 Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

10 Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthal-säure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der
15 Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

20 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 - C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

25 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

30 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

5 Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-
10 hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen
15 von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

20 In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen
25 Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g
30 Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

5

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfropfcopolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

10

B.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfundgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 0^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< -20^{\circ}\text{C}$, und mit einer mittleren Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,20 bis 0,35 μm .

15

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

B1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_4)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

20

B1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

25

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

30

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Pfropfpolymerisate B. geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen /Propylen und
5 gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B.
10 gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 0°C liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.
15

Besonders bevorzugte Polymerisate B. sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der
20 Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen), der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} der Pfropfgrundlage B.2 0,20 bis 0,35 μm , vorzugsweise 0,25 bis 0,30 μm .

Die Pfropfcopolymerisate B. werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch
25 Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.
30

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezo-

gen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfpfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfpfgrundlage B.2 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfpfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkyl-ether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfpfgrund-

lage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

5 Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

10 Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

15 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

20 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

Komponente C

25 Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate.

30 Geeignet sind als (Co)Polymerisate C Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

- 5 C.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₄)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und
- 10 C.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

- 15 Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1 Styrol und C.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente C besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

25 (Co)Polymerisate gemäß Komponente C entstehen häufig bei der Pfropfpolymerisation der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere B.1 auf kleine Mengen Kautschuk B.2 gepfropft werden. Die gegebenenfalls erfindungsgemäß auch einzusetzende Menge an C bezieht diese Nebenprodukte der Pfropfpolymerisation von B nicht ein.

30 Für bestimmte Einsatzzwecke sollte jedoch die Komponente C in den erfindungsgemäßen Formmassen vorliegen.

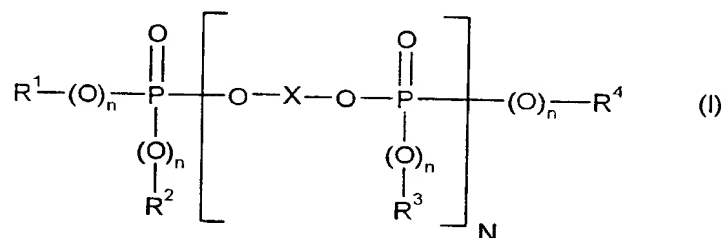
Liegt die Komponente C in den Formmassen vor, so sollte das Gewichtsverhältnis der Komponenten B:C zwischen 2:1 und 1:4, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:2, liegen, um für bestimmte Einsatzzwecke das gewünschte mechanische Wertenniveau zu erreichen.

5

Komponente D

Die Komponente D ist eine Mischung aus wenigstens einer Mono- und wenigstens einer Oligomeren-Phosphorverbindung der Formel (I)

10



In der Formel haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

20

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen der Formel (II) ab. Bevorzugte Diphenole sind z.B. Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

25

n in der Formel (I) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

Als erfindungsgemäße Komponente D werden Mischungen aus vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (I) und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung beziehungsweise eines Gemisches von Oligomeren Phosphorverbindungen in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen, eingesetzt.

Monophosphorverbindungen der Formel (I) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

Die Mischungen aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (I) weisen durchschnittliche N-Werte von 0,3 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6 auf.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E) sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C, Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von

0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E) eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen(Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefin sind be-
5 kannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 1975-1976, Oktober
10 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat
15 bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 μm liegen.

20 Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E) mit
25 Emulsionen der Pffropfpolymerisate B) eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

30 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B) und E) wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates B) mit einer feinteiligen Emulsion eines

Tetraethylenpolymerisates E) vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

- 5 Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Ppropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Ppropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.

- 10 In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

- 20 Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

- Die erfindungsgemäßen Formmassen können weingstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Anmtistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

- 25 Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüberhinaus noch feinstteilige, anorganische Pulver in einer Menge bis zu 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 20, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, enthalten.

- 30 Feinstteilige anorganische Verbindungen bestehen aus Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe mit mindestens einem

Element ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium.

5 Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phospite oder Phosphonate.

10 Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, Eisenoxide, Na₂SO₄, BaSO₄, Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein, zwei, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

15 Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

20 Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d₅₀, ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

25 Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

30 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die Cofällung von Dispersionen der Pfropfkautschuke mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
schutzmittels enthalten. Beispielfhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische
5 Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische
Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin,
Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-
Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat,
Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummo-
10 lybdat, Zinkborat, Ammoniumborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen
genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A) bis E) und
gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pig-
15 menten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden
hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und
bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern,
Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert,
wobei die Komponente E) vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten
20 Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl suk-
zessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur)
als auch bei höherer Temperatur.

25

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer
ausgezeichneten Flammfestigkeit, ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer
sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer sehr guten mechanischen Eigen-
schaften, insbesondere ihrer herausragenden Steifigkeit, zur Herstellung von Form-
30 körpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an
Bruchbeständigkeit.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büro-

5 maschinen, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch

10 Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen

15 Formmassen.

Beispiele**Komponente A**

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

- 10 Pffropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

15

Komponente C

- 20 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D.1

- 25 Mischung aus m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat) (Fyrolflex RDP der Firma Akzo) und Triphenylphosphat (TPP) im Gewichtsverhältnis 3:1.

Komponente D.2

- 30 Triphenylphosphat (TPP) als Vergleich.

Komponente E

5 Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß o.g. Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

Herstellung von E

15 Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und
20 danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

25 Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³.

30 Die Bestimmung des Zug E-Moduls erfolgt nach DIN 53 457/ISO 527.

Die Bestimmung der Streckspannung erfolgt nach ISO 527

Die Bestimmung der Reißfestigkeit (Zugversuch) erfolgt nach ISO 527/DN 53455

Tabelle 1

5

Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1 (Vergleich)	2
Komponenten [Gew.-Teile]		
A	83,8	83,8
B	4,3	4,3
C	2,7	2,7
D.1	-	6,8
D.2	6,8	-
E	2,4	2,4
Eigenschaften:		
Vicat B [°C]	107	110
Reißfestigkeit [N/mm ²]	47,2	49,7
Streckspannung [N/mm ²]	58,0	61,1
Zug-E-Modul [N/mm ²]	2628	2651

Patentansprüche

1. Thermoplastische flammwirdrige Formmassen enthaltend

5 A. 40 bis 99 Gew.-Teile thermoplastisches Polycarbonat oder Polyester-carbonat

B. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Ppropfpolymerisat von

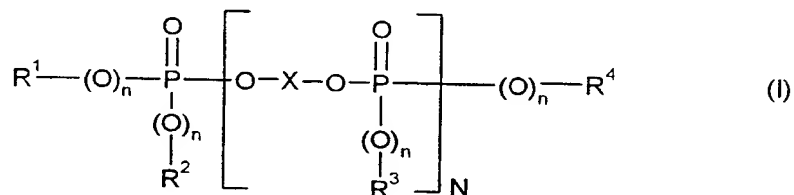
10 B.1 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

B.2 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Ppropfgrundlagen mit Glas-
übergangstemperaturen $< 0^{\circ}\text{C}$ und eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -
Wert) von 0,20 bis 0,35 μm ,

15 C. 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinylcopolymerisat,

D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus wenigstens einer Mono- und
wenigstens einer Oligo-Phosphorverbindung der Formel (I)

20



worin

25 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls
halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen
und/oder Alkyl substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl
oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl,

- n unabhängig voneinander, 0 oder 1
- N 0 bis 30 und
- 5 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten, und
- E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.
- 10 2. Formmassen nach Anspruch 1, welche 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente B und 0 bis 30 Gew.-Teile der Komponente C enthalten.
3. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei mittlere Teilchenmesser d_{50} der Komponente B 0,25 bis 0,30 μm beträgt.
- 15 4. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente B:C zwischen 2:1 und 1:4 beträgt.
5. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche 10 bis 20 90 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphatverbindung der Formel (I) und 90 bis 10 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Phosphorverbindungen) wenigstens einer Oligophosphorverbindung der Formel (I) enthalten.
- 25 6. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Formel (I) N einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20 aufweist.
7. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche als Monophosphorverbindung der Formel (I) Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphe-
- 30

nylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und/oder Trikresylphosphinoxid enthalten.

- 5 8. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche bis zu 35 Gew.%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines Flamm-
schutzmittels verschieden von Komponente D enthalten.
- 10 9. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche 1 bis 18 Gew.-Teile der Komponente D enthalten.
- 10 10. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche wobei die Pfropfgrundlage B.2 ein Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk ist.
- 15 11. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend eine feinsteilige Verbindung der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Neben-
gruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium.
- 20 12. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika enthalten.
- 25 13. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
14. Formkörper, hergestellt aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 98/04735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K5/523 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 640 655 A (BAYER) 1 March 1995 see page 7, line 39 - page 9, line 20; claims 1,3,5,8,10; examples ---	1,3,5, 10,13
A	EP 0 761 746 A (BAYER) 12 March 1997 see examples ---	1,11
A	EP 0 594 021 A (BAYER) 27 April 1994 see page 5, line 19 - page 7, line 7 -----	1,3,6,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 1998

Date of mailing of the international search report

23/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04735

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 640655	A	01-03-1995	DE 4328656 A	02-03-1995
			JP 7082466 A	28-03-1995
			US 5672645 A	30-09-1997
EP 761746	A	12-03-1997	DE 19530200 A	20-02-1997
EP 594021	A	27-04-1994	DE 4235642 A	28-04-1994
			DE 59307987 D	19-02-1998
			ES 2111118 T	01-03-1998
			JP 6192553 A	12-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04735

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08K5/523 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 640 655 A (BAYER) 1. März 1995 siehe Seite 7, Zeile 39 - Seite 9, Zeile 20; Ansprüche 1,3,5,8,10; Beispiele	1,3,5,10,13
A	EP 0 761 746 A (BAYER) 12. März 1997 siehe Beispiele	1,11
A	EP 0 594 021 A (BAYER) 27. April 1994 siehe Seite 5, Zeile 19 - Seite 7, Zeile 7	1,3,6,10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Dezember 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04735

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 640655	A	01-03-1995	DE	4328656 A	02-03-1995
			JP	7082466 A	28-03-1995
			US	5672645 A	30-09-1997
<hr/>					
EP 761746	A	12-03-1997	DE	19530200 A	20-02-1997
<hr/>					
EP 594021	A	27-04-1994	DE	4235642 A	28-04-1994
			DE	59307987 D	19-02-1998
			ES	2111118 T	01-03-1998
			JP	6192553 A	12-07-1994
<hr/>					